

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 51-138616

(43)Date of publication of application : 30.11.1976

(51)Int.Cl.

C07C 51/52
C07C 57/04

(21)Application number : 50-061890

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1975

(72)Inventor : KOBAYASHI DAIZO
UCHINO HIROKI
SHIMIZU NOBORU

(54) PROCESS FOR PREPARING ZINC ACRYLATE OR METHACRYLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject compounds substantially free from water by reacting acrylic acid or methacrylic acid with zinc compounds in a solvent while removing the generated water by an azeotropic distillation, and dehydrating the product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭58-14416

⑪ Int.Cl.³
C 07 C 57/04
51/41識別記号 庁内整理番号
7188-4H

⑭公告 昭和58年(1983)3月18日

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑮アクリル酸またはメタクリル酸の亜鉛塩の製法

- ⑯特 願 昭50-61890
⑰出 願 昭50(1975)5月26日
⑱公 開 昭51-138616
⑲昭51(1976)11月30日
⑳発 明 者 小林大三
富田林市寺池台1丁目16番224-304
㉑発 明 者 内野博喜
高槻市高垣町58番19号
㉒発 明 者 清水昇
高槻市栄町2丁目11の20
㉓出 願 人 日本触媒化学工業株式会社
大阪市東区高麗橋5丁目1番地
㉔代 理 人 平井満夫

㉕特許請求の範囲

1 アクリル酸またはメタクリル酸と亜鉛の酸化
物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩またはこれらの
混合物とを反応させて、アクリル酸またはメタク
リル酸の亜鉛塩を製造するに際し、実質的に水の
不存在下において溶媒として水と相互不溶解性で
かつ水と共沸混合物を形成しうる炭化水素化合物
を使用し、温度40～100℃の範囲内で反応を
行なわせ、溶媒と共に生成した水を共沸除去し、
さらに乾燥せしめてなることを特徴とするアクリ
ル酸またはメタクリル酸の亜鉛塩の製法。

発明の詳細な説明

本発明はアクリル酸またはメタクリル酸の亜鉛
塩の製造法に関する。詳しく述べると、本発明は
アクリル酸またはメタクリル酸と亜鉛化合物とを
反応せしめて、アクリル酸またはメタクリル酸亜
鉛塩を形成させることにより収率よく高純度で実
質的に水分を含まない粉状固体のアクリル酸また
はメタクリル酸亜鉛塩を製造する方法に関するも
のである。

アクリル酸またはメタクリル酸〔以下(メタ)
アクリル酸とする〕の亜鉛塩は架橋剤として有用
な化合物であり、たとえば合成樹脂の改質剤、ゴ
ムの共加硫剤などに利用されている。そして、と
くにこれらの合成樹脂やゴムに添加して用いられ
る(メタ)アクリル酸亜鉛塩は実質的に水分を含
まない高純度の粉末の形で要求されるところであ
る。

本発明者らは、(メタ)アクリル酸亜鉛塩の高
10 純度で実質的に水分を含まない粉状固体の製造方
法について種々検討したところ、従来、(メタ)
アクリル酸アルカリ金属塩の製法として知られて
いる噴霧乾燥法および濃縮晶析法が(メタ)アク
リル酸亜鉛塩の製法として採用しえないことを知
15 見した。すなわち、(メタ)アクリル酸亜鉛の溶
解する酸性の水や低級アルコールを溶媒として
(メタ)アクリル酸と亜鉛化合物とを反応させ、
その均一溶液をそのまま噴霧乾燥機にかけたところ、
(メタ)アクリル酸亜鉛の粉末は微量の水分
20 の存在により熱時付着性を有すること、また熱風
によつて熱重合を起こしやすく、発火したり固着
塊状となつたり、また、反応溶液を濃縮釜で濃縮
晶析操作に供したところ、結晶が加熱面等の内壁
に強固に塊状に付着し、えられた製品は水分の含
25 量が多く、また塩基性塩やポリマーを含む品質の
低いものであつた。

この原因を種々検討したところ、(メタ)アク
リル酸亜鉛は熱的に不安定であつて、固体状でも
150～180℃で熱重合して発火する性質を有
すること、濃縮晶析するときは非常に結晶が加熱
面(特に金属面部分)に付着しやすい性質があり、
また熱時、水分と接触すると加水分解して塩基性
塩になりやすく、さらに加熱面に付着した結晶は
比較的低温でも一部がポリマーになる性質を有し
35 ていることが判明し、上記の如き従来法が使用で
きず、反応生成物から水を除去して高純度の粉末
をえることが非常に困難であることが判明した。

3

(メタ)アクリル酸と亜鉛化合物とを反応させると、目的生成物の(メタ)アクリル酸亜鉛1モルに対して1~2モルの水が副生する。そして、原料の(メタ)アクリル酸や亜鉛化合物中にも若干量の水が存在することもある。したがって、反応生成物からこれらの水を必ず除去する必要がある。本発明者らは、この脱水方法について種々検討したところ、中和反応を水と相互不溶解性でかつ水と共沸する性質を有する溶媒中で行ない、そしてまた反応系内で生成した(メタ)アクリル酸亜鉛が凝集沈殿しない程度に水分量を保持して、温度40~100℃の範囲で反応、脱水乾燥すれば所望の高純度の粉末状固体がえられることが判明し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明は従来法を踏襲した方法の欠点を克服する、きわめて工業的に有利な(メタ)アクリル酸亜鉛粉末の製造方法を提供するもので、きわめて操作および制御の容易な、かつ高収率、高純度で実質的に無水の(メタ)アクリル酸亜鉛粉末を製造する方法を提供するものである。

すなわち、本発明はアクリル酸またはメタクリル酸と亜鉛の酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩またはこれらの混合物とを反応させてアクリル酸またはメタクリル酸の亜鉛塩を製造するに除し、実質的に水の不存在下において溶媒として水と相互不溶解性で、かつ水と共沸混合物を形成しうる炭化水素化合物を使用し、温度40~100℃の範囲内で反応を行なわせ溶媒と共に生成した水分を共沸除去し、さらに乾燥せしめてなることを特徴とする高純度のアクリル酸またはメタクリル酸亜鉛の製造方法を提供するものである。

本発明の方法と同じように有機溶媒を用いて共沸脱水する方法が特開昭47-11365公報明細書に記載されている。しかしこの方法は、グリンジルエステルを合成する工程の(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩の製法に関するもので、該明細書から明らかな如く、(メタ)アクリル酸のカリウム、ナトリウム塩は、合成上、亜鉛塩と根本的に反応、物性等異なっており、その反応条件も本質的に相違している。

すなわち、アルカリ金属塩の場合は、反応系内に水を存在させることを必須の条件としているが、本発明の(メタ)アクリル酸亜鉛の合成では、水がなくても反応が進行し、しかも実質的に水が存

4

在しない方が好ましい。また、上記公報明細書の方法では、溶媒と水との共沸によつて脱水を行なっているが、この操作だけでは脱水が十分でなく、さらに固体状の乾燥剤を使用しなくてはならない。本発明方法では、共沸脱水後にさらに乾燥剤を使用する必要はなく、そのまま乾燥処理をするのみでよい。これらカリウム、ナトリウム塩と亜鉛塩との合成上の相違は、その反応性の大小、水との結合力および加水分解されやすさの差異等によるものと考えられ、(メタ)アクリル酸の亜鉛塩を上記方法のごとく水の存在下に反応脱水させても、高純度で実質的に水分および塩基性塩などを含まない製品はえることができないことから明らかである。

本発明において用いられる溶媒としては、水と共沸しうるまた冷時水と相互に溶解しあわない炭化水素化合物であり、かつ沸点が50~160℃、好ましくは80~140℃の範囲内にある有機化合物がよく、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどが挙げられる。

本発明で使用する(メタ)アクリル酸は通常の水によつて希釈されていない氷(メタ)アクリル酸であるが、若干量の水を含んでいてもさしつかえない。さらに、(メタ)アクリル酸中に含まれているハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合防止剤の混在はなんら支障をきたさない。また、原料の亜鉛化合物は通常粉末状の固体を使用する。粉末状であれば反応器に仕込むのに好都合であるし、また溶媒中によく攪拌分散され易く、添加される(メタ)アクリル酸との反応を均一化することができる。原料亜鉛化合物は水を含まないものが好ましいが、若干量の水を含有していても差しつかえない。ただし、原料亜鉛化合物と(メタ)アクリル酸中に含有される水が反応生成水と合わさつて生成する(メタ)アクリル酸亜鉛の凝集沈殿を起こさない範囲内であることは勿論必要である。もし原料中に水分が多く含まれるときは、使用する溶媒量を増せばよい。亜鉛化合物として酸化亜鉛、水酸化亜鉛、炭酸亜鉛および重炭酸亜鉛があげられる。

本発明において反応系内に存在する水分が生成する(メタ)アクリル酸亜鉛塩の品質に対して大

5

きな影響をもつ理由は次のように考えられる。まず、反応によつて(メタ)アクリル酸亜鉛1モルに対して1~2モルの反応水が生成する。この生成水と原料からくる水が生成塩結晶に付着する。このとき水分が多いほど生成した結晶を多くとかし、溶液となつて結晶の表面をとりかこみ、溶媒の炭化水素が結晶の表面を濡らせなくなる結果、結晶の凝集が起こり、大きな固まりとなつて沈殿してしまふ。そして、この沈殿した結晶は反応器の加熱面などの内壁に強固に付着しやすく、反応、脱水乾燥工程中にこの含水結晶が加水分解し塩基性塩になつたりまたこの付着した結晶の一部が重合物になつて品質低下を起こしたり、また大きな塊状になるため、脱水乾燥工程における水分の除去を困難にさせる。このようなことに鑑み、本発明の最も好ましい態様は原料(メタ)アクリル酸と亜鉛化合物とも実質的に無水のものを使用して反応させることが好ましい。

つぎに本発明の具体的実施の態様について説明する。

十分に攪拌可能な反応器内に溶媒を満たし、亜鉛化合物の粉末を攪拌分散させ、ついで(メタ)アクリル酸を滴下反応させる。あるいは上記溶媒中に(メタ)アクリル酸をあらかじめ混合しておき、上記亜鉛化合物の粉末を攪拌しながら添加反応せしめる。亜鉛化合物と(メタ)アクリル酸との割合は、亜鉛化合物に対して(メタ)アクリル酸を塩形成当量ないし10%程度過剰に用いるとよい。溶媒の使用量は反応系に存在する水分(反応水と原料(メタ)アクリル酸および亜鉛化合物からくる水の総量)を共沸除去しうる量以上であれば制限がないが、通常は(メタ)アクリル酸1モルに対して2~15モル程度でよい。この範囲であれば原料亜鉛化合物は反応系内で均一に分散され、(メタ)アクリル酸と局所的に反応をすることなく好都合に除熱でき、かつ反応により生成した(メタ)アクリル酸亜鉛塩の分散をよくし、未反応の原料亜鉛化合物を包み込むことも起こらない。反応温度は40~100℃が好ましい。この温度は反応器に備えられている冷却器または加熱器によつて調節される。反応温度が40℃以下になると反応速度は遅くなつて時間がかゝり過ぎ、また100℃以上で行なうと重合反応を起こしやすく、製品の純度が低下する。

6

反応系に存在する水は、溶媒との共沸蒸留によつて除去されるが、これは反応中に行なわれてもよく、また反応完結後に行なわれてもよい。反応中に共沸留去する場合は、留出した溶媒を水と二層分離した後に反応系に循環した方がよい。さもないければ、反応系内の溶媒が少なくなり原料亜鉛化合物と(メタ)アクリル酸亜鉛塩の分散が悪くなり不都合である。そしてこの時は、未反応の(メタ)アクリル酸が反応系に存在するため共沸蒸留するときに(メタ)アクリル酸が留出しないように分離塔が必要である。この場合、反応、共沸脱水後に溶媒をろ過機、遠心分離機などによつて機械的に分離し、えられた(メタ)アクリル酸亜鉛塩を40~100℃の温度で溶媒を乾燥除去して製品とすることができる。

反応完結後に共沸脱水する場合、反応完結後反応液はかきとり翼をもつ攪拌機つきのニーダー、ブレンダーなどに移され、40~100℃の温度、5~500mmHgの減圧下で乾燥処理される。この場合は、溶媒と(メタ)アクリル酸亜鉛塩の機械的分離機および分離塔が必要でなく、本発明のより好ましい態様である。脱水乾燥で40℃以下であれば、(メタ)アクリル酸亜鉛に含まれている結晶水は十分に除去することができないし、また100℃を越えるとえられる粉末中に塩基性塩やポリマーが含まれてくる。

実施例 1

酸化亜鉛407gをトルエン2.5ℓにけんだくし、かきまぜながらアクリル酸756.6gを20分間で滴下した後、50~55℃で3.5時間反応させた。えられたスラリーをジャケット付きニーダーに入れ、120~80mmHgの減圧下、50℃の温水をジャケットに通じ2時間加熱し、生成水とトルエンとを留出させ、さらに乾燥操作をつづけアクリル酸亜鉛の粉末1004gをえた。生成アクリル酸亜鉛はニーダーへまったく付着していなかつた。このようにしてえられたアクリル酸亜鉛は塩基性塩およびポリマーをまったく含有しておらず、水分は0.1重量%、純度は99.5重量%であつた。

実施例 2

アクリル酸151gをベンゼン900ccに溶解し、かきまぜながら粉末状酸化亜鉛81gを15分間で添加した後、60℃で3時間反応させた。

7

えられたスラリーをニーダーに入れ160~100 mmHg、50℃の温水で2時間加熱し、アクリル酸亜鉛の粉末200gをえた。この製品の分析結果は実施例1と同様であつた。

実施例 3

酸化亜鉛3.66kgをトルエン19.5ℓに懸濁させ、かきまぜながらアクリル酸6.49kgを25分間で滴下した後、65~70℃で4時間反応を行なつた。反応終了後えられたスラリーをブレンダーで55℃、140~30 mmHgで7時間乾燥を行なつた。ブレンダーへの製品の付着はなかつた。えられた製品の水分は0.09%、純度98.5%、またポリマーおよび塩基性塩の混入は認められなかつた。この場合収率は99.0%（対アクリル酸理論収率）に達した。

8

実施例 4

酸化亜鉛81gをトルエン400ccに懸濁し、75℃でかきまぜながらメタクリル酸178.5gを15分間で滴下した後、75~80℃で4時間かきまぜ反応を完結させた。えられたスラリーをニーダーに入れ、120~70 mmHg、50℃の温水で加熱しながら2時間乾燥を行ないメタクリル酸亜鉛の粉末224gをえた。水分0.05%、純度99.5%であつた。粉末のニーダーへの付着はなかつた。

実施例 5

水酸化亜鉛99gをトルエン600cc、アクリル酸151gを用いて実施例1と同様にして反応、乾燥を行ない水分0.2%、純度98%のアクリル酸亜鉛乾燥粉末197gをえた。